

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
Т. Н. Собачкина, З. Г. Ахтямова, Т. Б. Гильманова

ПОВЕДЕНИЕ 3,5-ДИАМИНОПИРИДИНА И ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНОПИРИДИНА В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Ключевые слова: реакция нитрования, производные 3-аминопиридина.

Исследовано нитрование 3,5-диаминопиридина и производных 3-аминопиридина, показано, что изученные амины, подобно незамещенному 3-аминопиридину, образуют стойкие нитроамины, которые не подвергаются перегруппировке Бамбергера.

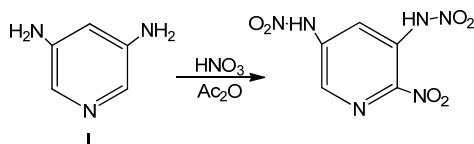
Keywords: nitration reaction, derivatives of 3-aminopyridine.

Examined the nitration of 3,5-diaminopyridine derivatives and 3-aminopyridine, shows that the studied amines like unsubstituted 3-aminopyridine, form stable nitroamines which do not undergo Bamberger rearrangement.

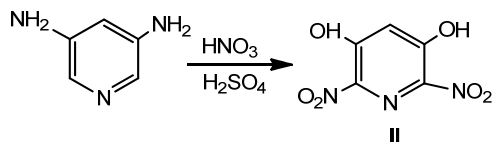
В прошлых сообщениях нами описано нитрование 3-аминопроизводных пиридина, имеющих ряд особенностей, которые заключаются в образовании нитроаминов, не способных подвергаться перегруппировке Бамберга [1,2]

Еще более интересно нитрование диаминопроизводных, которые по реакционной способности должны превосходить моноаминопроизводные.

Из диаминопроизводных изучалось нитрование 3,5-диаминопиридина (I). Нитрование I при температуре 15-20°C завершается образованием 3,5-динитроамино-2-нитропиридина. Строение соединения доказано элементным анализом, ИК- и ПМР-спектрами.

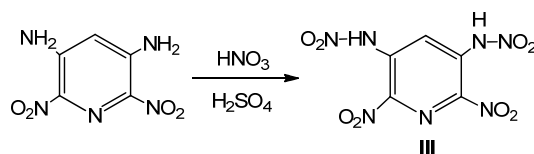


При нитровании 3,5-диаминопиридина серно-азотной смесью при температуре 20-25°C продукт реакции выделить не удастся. При повышении температуры до 60°C из кислотной смеси выпадают кристаллы желтого цвета. Элементный анализ, ИК- и ПМР-спектры показали, что соединение является 3,5-дигидрокси-2,6-динитропиридином (II):



Как видно, поведение 3,5-диаминопиридина при нитровании серно-азотной смесью аналогично поведению 3-аминопиридина [1].

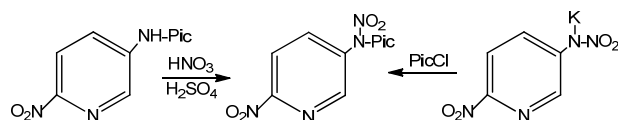
Нитрованием 3,5-диамино-2,6-динитропиридина серно-азотной смесью при температурах 10-15°C удастся выделить соединение, которое идентифицировано как 3,5-динитроамино-2,6-динитропиридин (III):



3,5-Динитроамино-2,6-динитропиридин обладает очень низкой стойкостью и разлагается через сутки, отщепляя окислы азота.

Можно предположить, что нитрование 3,5-диаминопиридина также проходит через стадию образования III, который в виду малой стойкости претерпевает превращение (гидролиз) до продукта II.

Нитрование диядерных соединений на основе 3-аминопиридина имеет также свои особенности. Так нитрование 3-пикриламино-6-нитропиридина серно-азотной смесью приводит к образованию N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина. Строение N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина было доказано элементным анализом, ИК-спектрами, а также встречным синтезом:



Этот факт следует признать неожиданным, так как получить вторичный нитроамин, связанный с двумя ароматическими кольцами прямым нитрованием пока не удавалось. Способом получения таких структур является конденсация калиевых солей нитроаминов с пикрилхлоридом [2].

Связь нитрогруппы с атомом азота N-пикрил-3-нитроамино-6-нитропиридина оказалась настолько прочной, что продукт не удалось подвергнуть перегруппировке Бамбергера даже нагреванием в серно-азотной смеси при температурах 100-120°C в течение двух часов.

Таким образом, нитрование 3,5-диаминопиридина и 3-пикриламино-6-нитропиридина подобно 3-аминопиридину сопровождается образованием стойких нитроаминов. Некоторые из нитроаминов, например 3,5-динитроамино-2,6-динитропиридин, могут подвергаться гидролизу до гидроксипроизводных. Данное превращение

является простым и удобным методом получения труднодоступных 3-гидроксипиридинов, которые являются ценными реагентами для синтеза эффективных биологически активных веществ [3].

Литература

- 1 Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов, Ф.Г. Хайрутдинов, Т.Н. Собачкина, Е.С. Петров. Вестник КТУ. Т.15, №16, 41-43 (2012).
2. Собачкина, Т.Н. ВВ на основе нитраминов ароматических и гетероциклических соединений: дис.... канд. хим. наук / Собачкина Т.Н. - Казань, 1984. –
3. Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов и др. Вестник КТУ. Т.15. № 16, 82-85 (2012).
3. Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф. и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – т.15. – В. 16. – с. 82-85.

© Р. З. Гильманов – д-р хим. наук, проф. каф. химической технологии органических соединений азота КНИТУ
И. Ф. Фаляхов - д-р хим. наук, проф. той же кафедры; Ф. Г. Хайрутдинов – кан. хим. наук, доцент той же кафедры;
Т. Н. Собачкина – канд. хим. наук, доцент той же кафедры; З. Г. Ахтямова – канд. хим. наук, доцент той же кафедры,
zuhra-aprel@mail.ru; Т. Б. Гильманова – канд. тех. наук, ассистент той же кафедры.